

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{n}{V}\right)^2 a$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

(ideales Gasgesetz)

$> p_{\text{ideal}}$

abstoßende Wechselwirkungen
(Kondensieren)

< 0

anziehende Wechselwirkungen
(Sieden)

$\left(\frac{n}{V}\right)^2 \rightarrow 0$ wenn V_m groß

$\left(\frac{n}{V}\right)^2$ wird groß
 $\rightarrow V_m$ ist sehr klein

Mischungen ideale Gase

mehrere Bestandteile 1, 2, 3, ...

Stoffmengen: n_1, n_2, n_3, \dots

Gesamtstoffmenge $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$

$$n = \sum_{i=1}^C n_i \quad (C \text{ Bestandteile})$$

Zusammensetzung: 1)

Molenbruch
n_i

Zusammenfassung: 1) Molenbruch

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

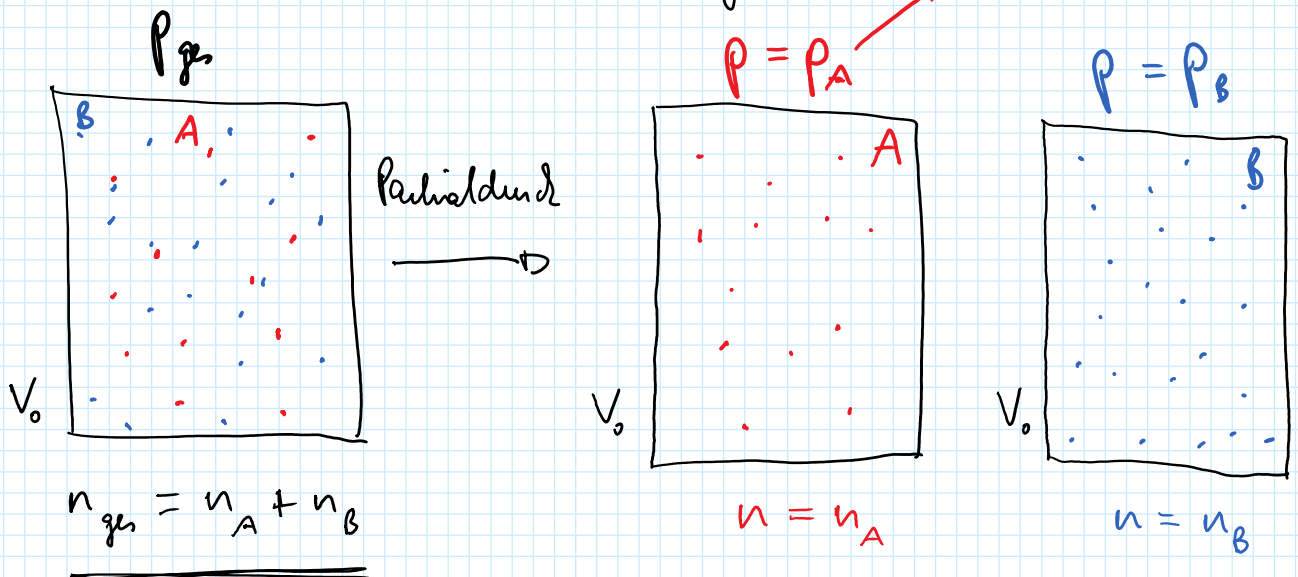
$$[\text{dimensionlos}] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right]$$

2) Molare Konzentration

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

Partielldruck für jede einzelne Komponente
einer Mischung



Integrand muss gelten:

$$p_{ges} = \frac{n RT}{V} = n_{ges} \frac{RT}{V}$$

$$\left(\frac{RT}{V} \right) = \text{const}$$

$$n_{ges} = n_A + n_B$$

$$\Rightarrow p_{ges} = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow P_{\text{ges}} = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{ges}} = n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V}$$

P_A

P_B

$$P_{\text{ges}} = P_A + P_B$$

Dalton'sches Gesetz der Partialdrücke

$$P_{\text{ges}} = \sum_i P_i$$

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{ges}} = n_{\text{ges}} \frac{RT}{V}$$

$$\frac{P_i}{P_{\text{ges}}} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{n_{\text{ges}} \frac{RT}{V}}$$

$$\frac{P_i}{P_{\text{ges}}} = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} = x_i \quad (\text{Molenbruch})$$

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{ges}}$$

ideales Gas
Komponent A
A + B

→

reales Gas

A ↔ A

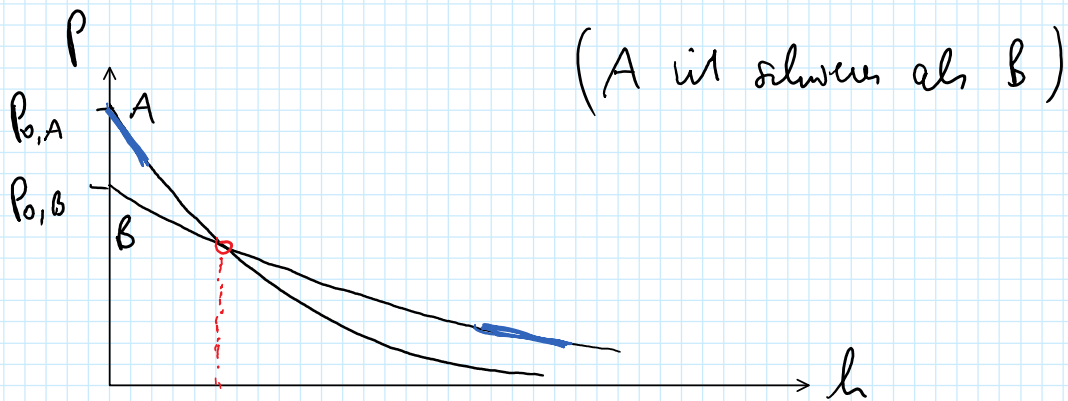
A ↔ A, B ↔ B, A ↔ B

Bsp. Atmosphärische Höhenformel

$$p(h) = p_0 \cdot e^{-g \frac{\rho_0}{p_0} h}$$

Mischung A + B : $p_{0,A}$ und $p_{0,B}$

$\frac{p_A}{p_B} \neq \text{const}$ für verschiedene Höhen



↓
Ankündigung

III 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Mechanik : $E_{kin} + E_{pot} = \text{const}$ (kons. System)

Joule (19. Jhd.) → dieselbe Arbeit für bestimmte Temperaturänderung ΔT wie Stoffe mit verschiedenen Methoden

Methoden

Arbeit \rightarrow Änderung von p, V, T
Änderung der inneren Energie U

$$\Delta U = U_{\text{ende}} - U_{\text{anfang}}$$

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

ausgetauschte
Arbeit

ausgetauschte
Wärme

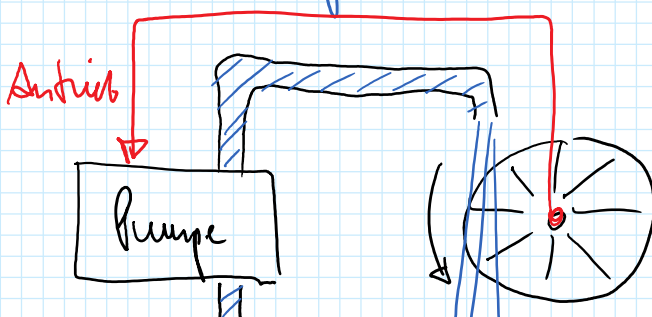
abgeschlossenes System: $\Delta W = 0$
 $\Delta Q = 0$ } $\Delta U = 0$
 $U = \text{const}$

"die innere Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant."

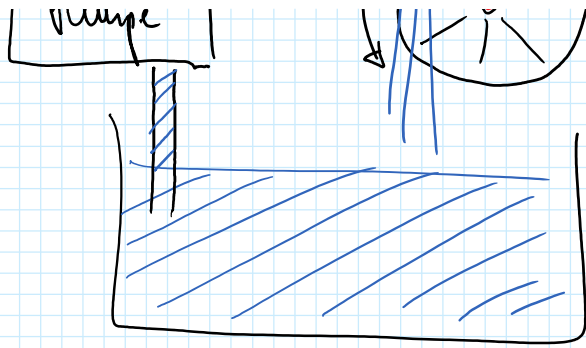
Perpetuum mobile 1. Art (würde 1. HS brechen!)

"Energie aus dem Nichts"

Erfahrung zeigt daß es das nicht gibt!



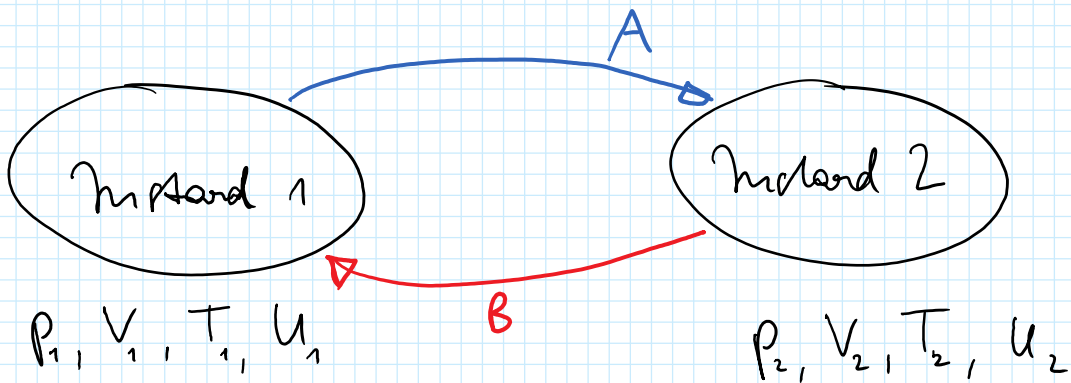
Wasserrad treibt Pumpe an
ohne daß weitere Energie



ohne daß weitere Energie benötigt wird!

Wirkungsgrad $> 100\%$

U ist eine Zustandsfunktion



$|\Delta U_A| > |\Delta U_B| \longrightarrow$ perpetuum mobile 1. Art
 entnommene Energie ($\Delta U < 0$) hineingekedete Energie ($\Delta U > 0$) (Energie im Kreisprozess gewinner)

nicht möglich!
 $\Rightarrow U$ ist eine Zustandsfunktion

W und Q sind keine Zustandsfunktionen!

$$|(\Delta W + \Delta Q)_A| = |(\Delta W + \Delta Q)_B|$$

weil $|\Delta U_A| = |\Delta U_B|$

$$\left(\frac{\Delta W}{\Delta Q}\right)_A \neq \left(\frac{\Delta W}{\Delta Q}\right)_B$$

$U = f(T, V, n_1, n_2, \dots)$ "thermische Zustandsgleichung"

$$[U] = [W] = [Q] = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} \quad (\text{SI Einheit})$$

$$= \text{Joule (J)}$$

andere Einheiten: $\rightarrow \text{kJ/mol} \quad [U_m]$

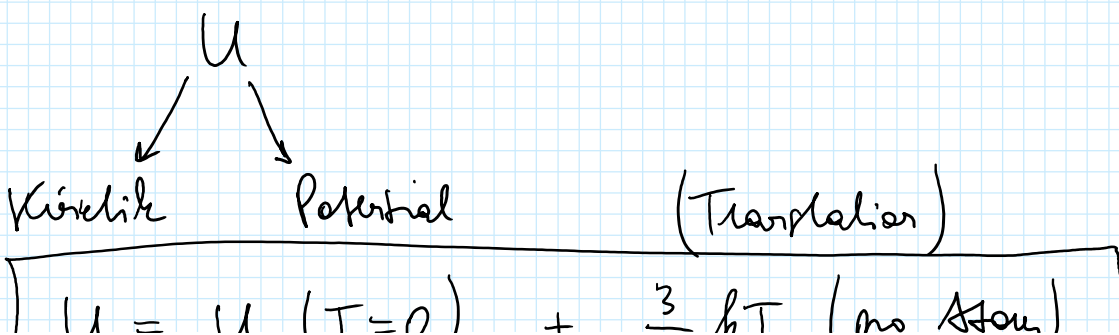
$$U_m = \frac{U}{n} = \text{molare innere Energie}$$

$\rightarrow \text{eV}$

$\rightarrow \text{cal} \quad (1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J})$

(Erwärmung von $1 \text{ g H}_2\text{O}$ um 1°C)
 $\Leftrightarrow 1 \text{ cal}$

Microscopisches Bild der inneren Energie



innere Energie
 pro Atom

$$U = U(T=0) + \frac{3}{2} kT \quad (\text{pro Atom})$$

nicht-thermischer
Beitrag
potenzielle Energie

thermischer
Beitrag
kinetische Energie

innere Energie
pro Atom/
Teilchen

↓ makroskopische Menge (N Teilchen)

$$U = N \cdot U(T=0) + \frac{3}{2} kT \cdot N$$

$$\left. \begin{aligned} R &= N_A \cdot k \rightarrow k = \frac{R}{N_A} \\ n \cdot N_A &= N \rightarrow N_A = \frac{N}{n} \end{aligned} \right\} k = R \frac{n}{N}$$

$$\begin{aligned} U &= N \cdot U(T=0) + \frac{3}{2} R \frac{n}{N} \cdot T \cdot N \\ &= N \cdot U(T=0) + n \frac{3}{2} RT \end{aligned}$$

Normierung auf 1 mol: $U_m = \frac{U}{n}$

$$U_m = \frac{N}{n} \cdot U(T=0) + \frac{3}{2} RT$$

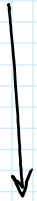
↓
 N_A

$$U_m = N_A \cdot U(T=0) + \frac{3}{2} RT$$

$$\boxed{U_m = U_m(T=0) + \frac{3}{2} RT}$$

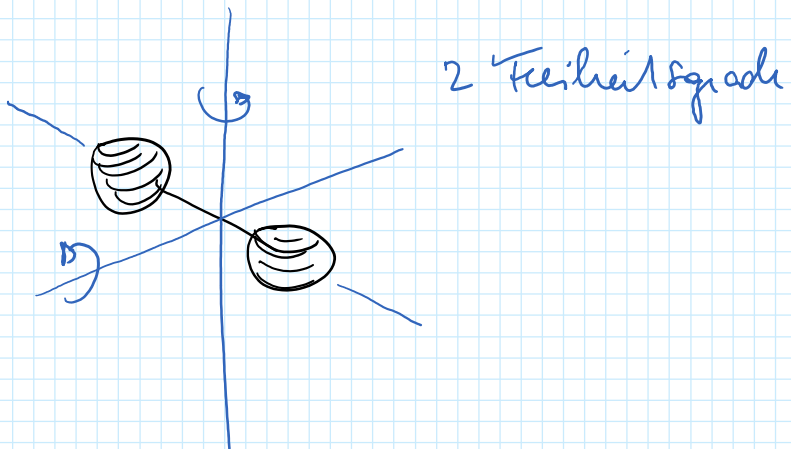
$$U_m = U_m(T=0) + \frac{3}{2} RT$$

Atom (nur Translation)



Moleküle (Translation + Rotation)

$$\text{lineares Molekül: } U_m = U_m(T=0) + \frac{5}{2} RT$$



3-dimensionales Molekül:

$$U_m = U_m(T=0) + \frac{6}{2} RT$$

$$U_m = U_m(T=0) + 3 RT$$

$$\begin{array}{l} \text{Atom: } U_m \sim \frac{3}{2} RT \\ \text{Moleküle: } U_m \sim 3 RT \end{array}$$

(Näherung)

(Näherung)

Exp.: ΔQ inführt $\rightarrow \Delta U$
 $\Rightarrow \Delta T$ wird gemessen \nearrow Größe bei
Atomen

(Schwingungen nicht berücksichtigt)